

⑫ 公開特許公報(A) 昭60-190473

⑥Int. Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	⑬公開
C 09 D 3/82		6516-4J	昭和60年(1985)9月27日
// C 08 J 7/04		7446-4F	
G 02 B 1/10		8106-2H	審査請求 未請求 発明の数 2 (全8頁)

⑭発明の名称 耐擦傷性被膜の製造方法およびラッカー

⑮特 願 昭60-25324

⑯出 願 昭60(1985)2月14日

優先権主張 ⑰1984年2月27日⑱ドイツ(D E)⑲P 3407087.7

⑳発 明 者 ゴットフリート・フイ リッパ ドイツ連邦共和国、8702 キスト、オスカー・ボツプ・シ ユトラーセ 7

㉑出 願 人 フラウンホーファー・ゲゼルシャフト・ツール・フエルデルンク・デア・アングヴァント テン・フオルシユン ユトラーセ 54

㉒代 理 人 弁理士 佐々木 清隆 外3名
最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

耐擦傷性被膜の製造方法およびラッカー

2. 特許請求の範囲

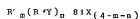
(1)耐擦傷性被膜の製造方法において、ラッカーを、

(a)式、



(式中Mはチタンまたはジルコンを意味し、Rはハロゲン、ヒドロキシ、アルコキシ、アシロキシまたはキレート基を示す)の反応媒体中で溶解可能な少なくとも1つのチタンまたはジルコン結合、

(b)式、



(式中R'はアルキルまたはアルキニルを意味し、R''はアルキレンまたはアルキニレンを示し、そのさいこの残基は酸素またはサルファ原子またはNH基によつて懸濁されることができ、Xは水素、ハロゲン、ヒドロキシ、アルコキシまたは基NR'''、

(R''' は水素および/またはアルキル)を意味し、Yはハロゲンまたは場合によつては置換アミノ、アミド、アルデヒド、アルキルカルボニル、カルボキシ、メルカプト、シアノ、アルコキシ、アルコキシカルボニル、スルホン酸、亜リン酸、アジリロキシ、メタクリロキシ、エポキシまたはビニル基であり、mおよびnは値0、1、2または3を有し、そのさいm+nは値1、2または3を有する)の少なくとも1つの有機官能シラン、および場合によつては、

(c)チタンおよびジルコンを除いて、周期系の王族IaないしVaのまたは亜族IVbまたはVbの元素の反応媒体中で溶解可能な少なくとも1つの不揮発性酸化物、またはこれら元素の、反応媒体中で溶解可能な、反応条件下で不揮発性酸化物を形成する少なくとも1つの結合から、

場合によつては縮合触媒の存在下で、加水分解可能な基の完全な加水分解に化学量論的に必要な量としての僅かな水量、および続いて、残っている加水分解可能な基の加水分解に少なくとも必要

である水量、ならびに場合によつては融合触媒の添加のさらに他の融合（そのさい出発成分の全体モル数に関して、5ないし70モル%の成分(a)、30ないし95モル%の成分(b)および/ないし65%の成分(c)が利用される）とともに、加水分解予備融合によつて得、該ラツカ-を、

基炭上に塗布しかつ硬化させることを特徴とする耐擦傷性被膜の製造方法。

(2)前記ラツカ-の製造のため、出発成分の全体モル数に関して、20ないし40モル%の成分(a)、40ないし80%の成分(b)および/多くても40モル%の成分(c)が利用されることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の耐擦傷性被膜の製造方法。

(3)前記さらに他の融合が酸性または塩基性融合触媒の存在下で実施されることを特徴とする特許請求の範囲第1項または第2項に記載の耐擦傷性被膜の製造方法。

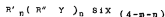
(4)重融合のため使用される水量は限気を含む溶剤によつて水分を含んでいる有機溶媒または塩

- 3 -

MR₄

（式中Mはタタンまたはジルコンを意味しそしてRはハロゲン、ヒドロキシ、アルコキシ、アシロキシまたはキレート基を示す）の反応媒体中で溶解可能な少なくとも1つのタタンまたはジルコン結合、

(b)式



（式中R'はアルキルまたはアルキニルを意味し、R''はアルキレンまたはアルキニレンを示し、そのさいこの残基は酸素またはサルチ原子またはNH基によつて懸濁されることができ、Xは水素、ハロゲン、ヒドロキシ、アルコキシまたは基NR''₂（R''は水素および/またはアルキル）を意味し、Yはハロゲンまたは場合によつては置換アミノ、アミド、アルデヒド、アルキルカルボニル、カルボキシ、メルカプト、シアノ、アルコキシ、アルコキシカルボニル、スルホン酸、亜リン酸、アタリロキシ、メタクリロキシ、エポキシまたはビニル基であり、nおよび/または値0、1、2または3

- 5 -

水和物を取り込んでいることを特徴とする特許請求の範囲第1項ないし第3項のいずれかに記載の耐擦傷性被膜の製造方法。

(5)塗布されたラツカ-層を150℃まで、好ましくは60ないし130℃の温度での熱処理によつて硬化させることを特徴とする特許請求の範囲第1項ないし第4項のいずれかに記載の耐擦傷性被膜の製造方法。

(6)前記ラツカ-に、有機希釈剤、流れ調整剤、着色剤、UV安定剤、充填材、粘度調整剤または酸化抑制剤のごとき普通のラツカ-添加剤を同化することを特徴とする特許請求の範囲第1項ないし第5項のいずれかに記載の耐擦傷性被膜の製造方法。

(7)耐擦傷性被膜を備えた基炭を製造することを特徴とする特許請求の範囲第1項ないし第6項のいずれかに記載の耐擦傷性被膜の製造方法。

(8)耐擦傷性被膜用ラツカ-において、該ラツカ-が

a)式

- 4 -

を有し、そのさいa+bは値1、2または3を有する）の少なくとも1つの有機官能シラン、および場合によつては、

(c)タタンおよびジルコンを除いて、周期系の主族IaないしVaのまたは亜族IVbまたはVbの元素の反応媒体中で溶解可能な少なくとも1つの不揮発性酸化物、またはこれら元素の、反応媒体中で溶解可能な、反応条件下で不揮発性酸化物を形成する少なくとも1つの結合から、

場合によつては融合触媒の存在下で、加水分解可能な基の完全な加水分解に化学量論的に必要な量としての僅かな水量（そのさい出発成分の全体モル数に関して、5ないし70モル%の成分(a)、30ないし95モル%の成分(b)および/ないし65%の成分(c)が利用される）とともに、加水分解予備融合によつて得られることを特徴とする耐擦傷性被膜用ラツカ-。

(9)残っている加水分解可能な基の加水分解に少なくとも必要である水量、ならびに場合によつては融合触媒の添加によりさらに融合されることを

- 6 -

特徴とする特許請求の範囲第8項に記載の耐擦傷性被膜用ラツカ-。

即ち有機酸剤、流れ調整剤、着色剤、UV安定剤、充填材、粘度調整剤または酸化抑制剤のごとき普通のラツカ-添加剤を含むことを特徴とする特許請求の範囲第8項または第9項に記載の耐擦傷性被膜用ラツカ-。

8. 発明の詳細な説明

本発明は、耐擦傷性被膜の製造方法およびラツカ-に関するものである。

多くの物体は、その擦傷感度により実用的に使用できないかまたは使用時間が短かいので、耐擦傷性被膜を備えねばならない。公知の耐擦傷性の被膜材料は、それらが十分な擦傷抵抗がないかまたは基板上の適切な層の厚さにおいて十分な吸着を有しないので、たいてい十分な改善をもたらさない。同時に、しばしば長い硬化時間を必要とする。

したがって、本発明の目的は、同時に良好な光学的特性、とくに透明性において高い擦傷抵抗

- 7 -

ポキシ、メルカプト、シアノ、アルコキシ、アルコキシカルボニル、スルホン酸、亜リン酸、アクリロキシ、メタクリロキシ、エポキシまたはビニル基であり、 α および β は値0, 1, 2または3を有し、そのさい $\alpha + \beta$ は値1, 2または3を有する)の少なくとも1つの有機官能シラン、および場合によつては、

(c) チタンおよびジルコンを除いて、周期系の主族IaないしVaのまたは亜族IVbまたはVbの元素の反応媒体中で溶解可能な少なくとも1つの不揮発性酸化物、またはこれら元素の、反応媒体中で溶解可能な、反応条件下で不揮発性酸化物を形成する少なくとも1つの結合から、

場合によつては結合触媒の存在下で、加水分解可能な基の完全な加水分解に化学量論的に必要な量としての僅かな水量、および続いて、残っている加水分解可能な基の加水分解に少なくとも必要である水量、ならびに場合によつては結合触媒の添加のさらに他の結合(そのさい出発成分の全体モル数に関して、5ないし70モル%の成分(a)、

- 9 -

および基板上への吸着性を有する被膜製造方法および被膜製造用ラツカ-を提供することにある。

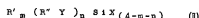
本発明の対象物は、ラツカ-を、

(a) 式



(式中Mはチタンまたはジルコンを意味しそしてRはハロゲン、ヒドロキシ、アルコキシ、アシロキシまたはキレート基を示す)の反応媒体中で溶解可能な少なくとも1つのチタンまたはジルコン結合、

(b) 式



(式中R'はアルキルまたはアルキニルを意味し、R''はアルキレンまたはアルキニレンを示し、そのさいこの残基は酸素またはサルファ原子またはNH基によつて懸濁されることができ、Xは水素、ハロゲン、ヒドロキシ、アルコキシまたは基NR''₂。(R''は水素および/またはアルキル)を意味し、Yはハロゲンまたは場合によつては置換アミノ、アミド、アルデヒド、アルキルカルボニル、カル

- 8 -

30ないし95モル%の成分(a)および0ないし65%の成分(c)が利用される)とともに、加水分解予備縮合によつて得、該ラツカ-を、

基板上に塗布しかつ硬化させることを特徴とする耐擦傷性被膜の製造方法である。

本発明の対象物は、さらに、この方法で耐擦傷性被膜を備えた基板および予備縮合またはさらに他の縮合によつて得られるラツカ-である。

上述した式(I)および(II)において繰返して出ている残基R', R'', R''', XまたはYは縮合に際してその都度同じかまたは異なる意味を有することができる。

アルキル残基は、例えば、1ないし10炭素原子を有する連鎖、分岐または環状残基およびとくに、1ないし6、好ましくは1ないし4炭素原子を有する低いアルキル残基を意味する。特別な例はメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、第2ブチル、第3ブチル、イソブチル、n-ペンチル、n-ヘキシルおよびシクロヘキシルである。

- 10 -

エタノール、プロパノールまたはブタノールのど
とき低級アルコールから導出される)のごときア
ルコキンドが適する。さらに他の利用し得る出発
結合は揮発性酸を有する対応する塩、例えば、シ
リコンテトラアセテートのごときアセテート、塩
基性酢酸塩のごとき塩基性アセテート、およびホ
ルメートである。

好ましくは、ラツカ-の製造のために、20な
いし40モル%の成分(a)、40ないし80モル%
の成分(b)および多くても40モル%の成分(c)が利
用される。

ラツカ-の製造のために出発成分は所望の混合
比において考えられるすべての加水分解可能な基
の完全な加水分解のために化学量論的に必要な量と
して僅かな水量とともに予備縮合される。この化
学量論下の水量は局部的な過縮合が回避されるよ
うに配量される。それは、湿気を含んだ鉄着剤、
例えばシリカゲルまたはモレキュラ-シーブ、水
分を含んだ有機溶媒、例えば80%エタノール、
または塩水和物、例えば $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ によつて反

- 15 -

物のごとき有機または無機塩、および反応媒体中
で溶解可能なアミン、例えば低級アルキルアミン
またはアルカノールアミンである。このさい、揮
発性の酸および塩、とくに塩酸、アンモニアおよ
びトリエテルアミンが好適である。全体の触媒縮
合は、例えば3モル/リットルまでとなる。

予備縮合は一般に室温から100℃までの範囲
で、好ましくは室温で実施される。有機溶媒の利
用に際して、予備縮合はまた溶媒の沸騰温度まで
の範囲で行なわれるが、またここでも好ましくは
室温で実施される。

場合によつては、まず1または多数の出発成分
をまたは多数またはすべての出発成分の一部を予
備縮合し、次いで、残りの出発成分を混合しかつ
最後に予備縮合またはさらに他の縮合の方法によ
り共縮合することができる。

予備縮合は、そこまでは、発生する縮合物がま
だ流動粘度を有するようになされる。得られた予
備縮合ラツカ-は加水分解可能であるので、湿気
除去下で貯蔵されねばならない。

- 17 -

応混合物への水量の取込みによつて成功する。

好ましくは予備縮合は縮合触媒の存在下ではあ
るが有機溶媒の不存在下で行なわれる。しかしな
がら、場合によつては、水と少なくとも部分的に
混合し得る有機溶媒、例えば、エタノール、プロ
パノール、イソプロパノールまたはブタノールの
ごとき脂肪族アルコール、ジメチルシエタンのご
ときエーテル、ジメチルグリコールアセテートの
ごときエステル、またはアセトンまたはメチルエ
チルケトンのごときケトンが利用されることがで
きる。必要とあれば、予備縮合中に添加または形
成される溶媒は好ましくは蒸発されるよりも、む
しろ反応混合物がこのような意味でさらに他の縮
合のため取り入れられる。

縮合触媒としてはプロトンまたはヒドロキシ
イオンを水解する結合およびアミンが適する。特
別な例は塩酸、硫酸、亜リン酸、ギ酸または酢酸
のごとき有機または無機酸、ならびにアンモニア、
アルカリまたはアルカリ土類金属水酸化物、例え
ばナトリウム、カリウムまたはカルシウム水酸化

- 16 -

予備縮合物の既いての加水分解のさらに他の縮
合はまだ残っている加水分解可能な基の加水分解
のために化学量論的に少なくとも必要である水量
の存在下で行なわれる。しかしながら、水量は、
好ましくは化学量論的水量を超過する。実用的理
由から好適な実施例においては、さらに他の縮合
に因しては、最初に取り入れられた出発成分の完
全な加水分解のために化学量論的に必要である水
量を取り入れられる。

さらに他の縮合は、好ましくは、前述した縮合
触媒の1つの存在下で行なわれ、そのさい同様に
揮発性結合が好ましい。全体の触媒縮合は例え
ば5モル/リットルになる。

さらに他の縮合において、場合によつては上述
した有機溶媒の1つが存在するかまたは加えられ、
そのさい予備およびさらに他の縮合中形成された
溶媒または予備またはさらに他の縮合のために必
要に応じて添加された溶媒はさらに他の縮合の終
了後好ましくは蒸発されない。

さらに他の縮合は普通に室温から100℃ま

- 18 -

での融設で、好ましくは室温から80℃までの温度で行なわれる。意外にも、得られたラツカ-の40ないし80℃での加熱において鮮色の蒸発なしにラツカ-粘度の安定化が得られることが示された。すなわち、粘度は行なわれた重合後長時間にわたつて実質的に一定である。

予備縮合物ラツカ-またはさらに他の縮合によつて得られたラツカ-はこのような意味で利用可能である。しかしながら、場合によつては、一般のラツカ-添加剤、例えば有機希釈剤、流れ調整剤、着色剤(顔料またはピグメント)、TV安定剤、充填材、粘度調整剤または酸化抑制剤が添加されることができる。

ラツカ-の加工は、上述した好適な実施例によるさらに他の縮合物について例えば少なくとも約1週間である一定のポット時間内で行なわれなければならない。被膜に関しては、通常の被膜方法、例えば液浸、流出、注入、注射、収射または塗布が利用される。

基板としては、任意の材料、例えば金属、合成

- 19 -

て空気の浸透と反応しかつたが普通の方法でラツカ-のごとく適用される。

予備縮合物ラツカ-またはさらに縮合されたラツカ-が対応する出力成分の利用に基いて重合可能な基を含む場合には、塗布されたラツカ-層は追加的に光化学的に、例えば紫外線により硬化される。この場合、ラツカ-塗料は好ましくは光開始剤が添加される。

本発明による方法によつて被膜された基板は被膜と基板との間の良好な耐衝撃性および粘着を有し、そのさい合成樹脂基板への粘着は一次層によつて改善されることができる。被膜は、20および+70℃の間の温度変化に抗し得る。被膜の良好な明るさおよび透明度に基いて、本発明による方法はとくに光学用合成樹脂レンズ、例えば合成樹脂製眼鏡レンズの耐衝撃性被膜に適する。

以下、実施例により本発明を説明する。

実施例 1

1653 g の3-グリンドキプロビトリメトキシランおよび684 g のテトラエチルチタネ

- 21 -

樹脂、セラムツク、ガラスまたは木材が適する。また基板の形状は任意に選ばれることができる。とくに好都合な結果は無傷を受け易い合成樹脂、例えばポリメタクリレート、ポリカーボネート、ポリスチロール、とくにポリ(ジエチレングリコール-ビス-アクリルカーボネート)によつて得られる。

被膜は、例えば1ないし100μm、好ましくは5ないし50μmかつとくに10ないし30μmの層厚に塗布される。場合によつては、基板は本発明による被膜の塗布前に後溶剤または一次層により下塗りされることができる。

塗布されたラツカ-は続いてそれを熱処理することによつて硬化される。硬化に関しては、一般に150℃、好ましくは60ないし130℃の温度で数分ないし1時間の連続加熱で十分である。ただ、予備縮合物ラツカ-の場合においては、幾らか長い硬化時間、例えば2時間までを必要とするかも知れない。

予備縮合物ラツカ-はその加水分解度に基づい

- 20 -

て1500 mlの無水エタノール内で逆流に対して加熱される。この溶液は200 mlの無水エタノールの1M塩酸と混合されかつさらに120分間逆流下で加熱され、そのさい30、60および90分後さらに200 mlの無水エタノール1M塩酸が加えられる。この溶液は水龍ポンプ内で70℃において蒸発されかつ残部が室温において721 mlの水とゆつくり混合される。それは透明なはつきりした粘性溶液を生じ、その粘度は1日につき100%以上昇る。

このラツカ-は例えば基板の浸漬によつて行なわれかつ100℃で60分間硬化される。このようなコーティングは明瞭でかつ透明であり、20μmの厚さのコーティングは50g荷重のピンカースダイヤモンドによつて割傷されない。

実施例 2

1653 g の3-グリンドキプロビトリメトキシランおよび684 g のテトラエチルチタネ-2が135 g の0.1M水性塩酸で充填される125 g のシリカゲルと室温で60分間、しかし

- 22 -

少なくとも滴下水の付加に際して沈積物を発生しなくなるまで、混合される。最後にシリカゲルが通過される。澄んだ伊達液中に室温で721gの0.1M水性塩酸が混合される。それは透明なはつきりした粘性の溶液を生じ、その粘度は同様1日につき $<100\%$ 増大する。

実施例1と同等な被膜および硬化条件下で同様耐擦傷性コーティングが得られる。

実施例5

1181gの3-グリンドキヤプロビトリメトキシラン、457gのテトラメトキシランおよび456gのテトラエチルチタネートが135gの0.001M水性塩酸で充満される125gのシリカゲルと密閉において60分、しかし少なくとも滴下水の付加に際して沈積物を発生しなくなるまで、混合される。最後にシリカゲルは通過される。澄んだ伊達液中に室温で721gの0.001M水性塩酸が混合され(加水分解生成物)、その後室温で2時間さらにかき混ぜられる。それは透明なはつきりした粘性溶液を生じ、その粘度は1日

- 23 -

コールビス-アリルカーボネート)上への $\geq 15\mu\text{m}$ の厚さのコーティングは50g荷重下のピッカースダイヤモンドにより擦傷されずかつ良好な粘着力を有する。

実施例5

実施例3による加水分解生成物は70℃で逆流冷却器の利用により2時間さらに攪拌される。それは澄んだ明瞭な粘性溶液を生じる。室温で冷却後1360gのブタノールで希釈される。ラッカーはその場合に180パケットからの34秒の流出時間を有する。ラッカー-粘度は1日につき $\leq 5\%$ 増大する。

実施例4に比べると同じ被膜および硬化条件下で同様に耐擦傷性のコーティングが得られる。

実施例6

1181gの3-グリンドキヤプロビトリメトキシラン、457gのテトラメトキシランおよび456gのテトラエチルチタネートが135gの0.1M水性苛性ソーダ液で充満される125gのシリカゲルと室温において60分、しかし少

- 25 -

く100%増大する。

このラッカーは例えば基板の浸漬によつて行なわれかつ90℃で45分間硬化される。このようなコーティングは明瞭でかつ透明であり、ポリカーボネート上への $\geq 20\mu\text{m}$ の厚さのコーティングは50g荷重下のピッカースダイヤモンドにより擦傷されない。

実施例4

実施例3による加水分解生成物は室温で2時間さらにかき混ぜられ、その場合に1360gのブタノールで希釈される。このラッカーはその場合に180パケットからの16秒の流出時間を有する。ラッカー-粘度は1日につき $<70\%$ 増大する。

このラッカーは例えば基板の浸漬によつて行なわれかつ90℃で45分間硬化される。多数の層が被覆ラッカー-塗装によつて行なわれるとき、各層は90℃で10分だけ表面乾燥され、まず最後のラッカー-塗装工程後コーティングは90℃で45分間硬化される。このようなコーティングは透明でかつはつきりしており、ポリ(ジエチレングリ

- 24 -

くとも滴下水の付加に際して沈積物が生じなくなるまでかき混ぜられる。最後にシリカゲルは通過される。澄んだ伊達液中に室温で721gの水がかき混ぜられ、その後70℃で逆流冷却器の利用により2時間さらに攪拌される。それは澄んで明瞭な粘性溶液を生じる。室温への冷却後、1300gのブタノールで希釈される。ラッカーはその場合に180パケットからの35秒の流出時間を有する。ラッカー-粘度は1日につき $\leq 5\%$ 増大する。

実施例4に比べると同じ被膜および硬化条件下で同様な耐擦傷性コーティングが得られる。

実施例7

1181gの3-グリンドキヤプロビトリメトキシラン、457gのテトラメトキシランおよび455gのテトラプロピルジルコネートが135gの0.1M水性苛性ソーダ液で充満される125gのシリカゲルと室温で60分、しかし少なくとも滴下水の付加に際して沈積物が生じなくなるまで、かき混ぜられる。最後にシリカゲルは通過される。澄んだ伊達液中に室温で721gの

- 26 -

0.1 M 水性苛性ソーダ液がかき混ぜられ、その後室温で2時間さらに攪拌される。それは澄んで明瞭な粘性溶液を生じ、この溶液は次いで1560 g のブタノールで希釈される。このラツカ-は180 バケツからの35秒の流出時間を有する。ラツカ-粘度は1日につき ≤ 3 倍増大する。

実施例4におけると同じ被膜および硬化条件により同様な耐擦傷性コーティングが得られる。

代理人 丹理士 佐々木 清 隆

(外3名)



- 27 -

第1頁の続き

②発明者

ヘルムート・シユミツ
ト

ドイツ連邦共和国、8706 ヘヒベルク、テイルマン・リー
メンシユナイダー・シユトラッセ 15